



(19)

(11) Publication number:

04193522 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 02322605

(51) Intl. Cl.: B29C 49/06

(22) Application date: 28.11.90

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 13.07.92(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(72) Inventor: NAGASAKI KOSUKE
HATA TADASHIGE
MATSUZAKI KAZUHIKO

(74) Representative:

(54) POLYACETAL RESIN
HOLLOW MOLDED BODY

(57) Abstract:

PURPOSE: To make the degree of unevenness of wall thickness smaller to a substantial extent and increase strength to impact by molding polyacetal resin with specified melt index by the injection blow molding method at the specified resin temperature.

CONSTITUTION: Polyacetal resin with 0.05–10 melt index and with straight chain or branch or crosslinking molecular structure is molded by the blow molding method at the temperature of 180–240° C. Also from the viewpoint of upgrading the practical performance of a hollow molded body thus manufactured, it is preferable to blend or react a polymer composed of a vinyl polymer and an elastomer as main components for the purpose of improving resistance to impact with polyacetal. It is a composition of 0.5–50 pts. of a polymer composed of a vinyl polymer or an elastomer having –125° C–80° C glass transition temperature blended or reacted with 100 pts. of polyacetal.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-193522

⑤Int.Cl.⁵

B 29 C 49/06	
// C 08 L 59/00	
B 29 K 59/00	
B 29 L 22:00	

識別記号

LML

庁内整理番号

2126-4F
8215-4J

⑥公開 平成4年(1992)7月13日

4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑦発明の名称 ポリアセタール樹脂製中空成形体

⑧特 願 平2-322605

⑨出 願 平2(1990)11月28日

⑩発明者 長崎 浩介	岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑩発明者 畑 忠重	岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑩発明者 松崎 一彦	岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑪出願人 旭化成工業株式会社	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑫代理人 弁理士 渡辺 一雄	

明細書

1. 発明の名称

ポリアセタール樹脂製中空成形体

2. 特許請求の範囲

1 0.05～1.0のメルトイインデックスを有し、かつ、直鎖又は分岐又は架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂を、180～240℃の樹脂温度で射出ブロー成形法によって成形した、ポリアセタール樹脂製中空成形体。

2 ポリアセタール樹脂が、ポリアセタール100部に対して、-125℃～80℃のガラス転移温度を有するビニル重合体又はエラストマーを主成分とする耐衝撃性改良のための重合体0.5～50部を配合又は反応してなる組成物である請求項1記載の中空成形体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリアセタール樹脂製中空成形体に関するものである。更に詳しくは射出ブロー成形法により成形された、優れた衝撃強度を有するポリ

アセタール樹脂製中空成形体に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリアセタール樹脂はバランスのとれた機械物性を有するエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品等に幅広く用いられている。

しかしその多くは射出成形法によって成形されたいわゆる型物であり、ブロー成形法によって成形された中空成形体はほとんどない。これはポリアセタール樹脂の溶融流動特性がニュートン流動に近く、成形時のバリソンがドローダウンし易い事、及びドーダウンに起因して成形体に偏肉が生じ、その薄肉部の衝撃強度が著しく弱く、液体を入れる容器として要求される強度が不充分であるという欠点を有するためである。

中空成形体としての衝撃強度を上げる方法として、ポリアセタール樹脂にポリウレタン等のエラストマーを配合した組成物を原料として中空成形体を製造する方法が公知となっているが、上記従来技術で製造されたポリアセタール樹脂組成物を

原料として製造した中空成形体は、衝撃強度の向上は見られるものの中空成形体の偏肉は完全には改良されないために衝撃強度は不充分であり、更なる改良が望まれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を克服し、液体等を入れる容器として充分な衝撃強度を有するポリアセタール樹脂製中空成形体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、検討を進めた結果、特定のメルトイインデックスを有するポリアセタール樹脂を、特定の樹脂温度で、射出ブロー成形法によって成形した中空成形体が、その偏肉の度合が極めて小さく、極めて優れた衝撃性能を有するポリアセタール樹脂製中空成形体を取得できる事を見い出し、本発明に到った。

すなわち本発明は、0.05～1.0のメルトイインデックスを有し、かつ、直鎖又は分岐又は架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂を、180

～240℃の樹脂温度で、射出ブロー成形法によって成形した、ポリアセタール樹脂製中空成形体である。

本発明ではメルトイインデックス（以降MIと略記）が、0.05～1.0、好ましくは0.5～3の範囲にあるポリアセタール樹脂を原料として用いる。

ここで本発明のMIはASTM D-1238で測定した値を言う。（単位g／10分）

MIが0.05未満の場合には、溶融粘度が高いために、パリソングを射出成形で形成することが著しく困難となる。一方、MIが1.0を超える場合には、溶融強度が小さくなり、パリソングをブローアップする過程でドローダウンを引き起こしてしまい、良好な衝撃強度を有する成形体を得る事が出来ない。

また、本発明では押出温度が180～240℃の範囲にあることが必要である。好ましくは185～220℃である。押出温度が180℃未満の場合には、良好な形状を有する成形体を得ることができない。一方、押出温度が240℃を超える場合

には、樹脂の溶融強度が小さく、ドローダウンを引き起こしてしまい、成形体に偏肉が生じて所望の衝撃強度を有する成形体を得ることができない。

本発明の中空成形体の原料として用いられるポリアセタール樹脂は、MIが0.05～1.0の範囲のポリアセタールであれば、直鎖、分岐、架橋のいづれの分子構造のものも使用できる。これらの分子構造の中でも、成形体の外観の観点、すなわち成形体の表面仕上りの観点とドローダウン防止の観点から、分岐もしくは架橋の分子構造がより好ましい。

ここで直鎖の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合する事によって得られる。

また分岐の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を1分子中に3個以上含有する多官能性化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオ

キサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合する事によって得られる。

また架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、エポキシ基を1分子中に2個以上含有する多官能性グリシジルエーテルの存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合する事によって得られる。

また本発明では、耐衝撃性改良のための重合体を、直鎖、分岐、架橋のポリアセタールに配合もしくは反応してなる組成物を原料として使用しても良いし、或いはこれらの重合体を配合もしくは反応せずに、ポリアセタール単体を原料として使用しても良い。

しかしながら得られる中空成形体の実用性能を向上させる観点から、ビニル重合体、エラストマーを主成分とする耐衝撃性改良のための重合体をポリアセタールに配合もしくは反応させて用いる方が好ましい。

ここで耐衝撃性改良のための重合体とは、-125～80℃のガラス転移温度を有するビニル重合体もしくは／及びエラストマーである。

ここでビニル重合体を具体的に説明する。

ビニル重合体の第1のグループは、低密度ポリエチレン(LD)、高密度ポリエチレン(HD)、直鎖低密度ポリエチレン(LL)、低密度ポリエチレン・スチレングラフト共重合体、低密度ポリエチレン・アクリロニトリルスチレングラフト共重合体、変性低密度ポリエチレン(水酸基変性)等のポリエチレン系重合体である。

ビニル重合体の第2のグループは、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、変性エチレン・プロピレン・ジエン共重合体(水酸基変性)、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸・2-ヒドロキシルエチルメタアクリル酸共重合体、変性エチレン・酢酸ビニル共重合体(水酸基変性)等のエチレン系重合体である。

ビニル重合体の第3のグループは、ポリブタジ

エン、変性水添ポリブタジエン(水酸基変性)、イソブレン・ブタジエン共重合体等のブタジエン系重合体である。

これらのビニル重合体の他に、ガラス転移温度が-125～80℃の間に有するビニル重合体を用いる事も可能である。

次にエラストマーを具体的に説明する。

本発明で言うエラストマーとは、熱可塑性の重合体であり、無定形でありガラス転移温度の低いセグメント(ソフトセグメント)と熱可逆的な架橋・結合構造をつくるガラス転移温度の高いセグメント(ハードセグメント)の共重合体である。

本発明では、ソフトセグメント及びハードセグメントのガラス転移温度が、-125～80℃の間に有するエラストマーを用いる事が可能である。

エラストマーの第1のグループは、ポリスチレン系エラストマーであり、ポリスチレンをハードセグメントとするものである。ポリスチレンと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のジエン系、水素添

加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレン等の水素添加ジエン系がある。これらのポリスチレン系エラストマーの中でも特にポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体及びポリスチレン-水素添加ポリブタジエンブロック共重合体が好ましい。

エラストマーの第2のグループは、ポリエステル系エラストマーであり、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性・ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン・ブチレンテレフタレート等のポリエステルをハードセグメントとするものである。ポリエステルと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルがある。

これらのポリエステル系エラストマーの中でも特にポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロック共重合体、ポリエチレン・ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロック共重合体が好ましい。

エラストマー部分の第3のグループは、ポリアミド系エラストマーであり、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドをハードセグメントとするものである。ポリアミドと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンサクシネート等のポリエステルがある。これらのポリアミド系エラストマーの中でも特にナイロン6-ポリブロピレングリコールブロック共重合体、ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロック共重合体が好ましい。

エラストマーの第4のグループは、ポリウレタンエラストマーであり、ウレタンをハードセグメントとするものである。

ここでウレタンは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートとエチレングリコール、テトラメチレングリコール等

のグリコールとを反応させる事によって得られる。

ウレタンと組み合わされるべきソフトセグメントにはポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート等のポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールがある。

これらのポリウレタン系エラストマーの中でも特に4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンが好ましい。

これらのエラストマーの他に、ガラス転移温度が-125~80℃の間にあるエラストマーを用いる事も可能である。

ビニル重合体、エラストマーは、直鎖、分岐、架橋のポリアセタールと配合されるか、ジイソシアネート等の結合剤を媒介としてポリアセタールと反応して用いられる。

ビニル重合体、エラストマーを主成分とする耐衝撃性改良のための重合体の配合もしくは反応量

は、ポリアセタール100部に対して、0.5~50部の範囲にある事が好ましい。重合体の配合、反応量が0.5部未満の場合には、射出プロー成形法によって得られた中空成形体の耐衝撃性が不充分となる場合がある。一方、重合体の配合、反応量が50部を超える場合には、中空成形体の耐溶剤性が不充分となり、容器として実用上問題となる場合がある。

本発明の中空成形体の原料として用いられるポリアセタール樹脂には、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、滑剤、難燃剤、結晶核剤、着色剤等の公知の安定剤、添加剤を配合しても差し支えない。

本発明の中空成形体は公知の射出プロー成形機によって成形されるが、通常ポリオレフィン、ポリスチレン等の成形体を製造する際に用いられる一般的な射出プロー成形機によって製造されることが好ましい。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の用語の意味する所は下記の

とおりである。

MI : 190℃、2.16kg標準荷重下での
溶融指数 (ASTM D-1238
E条件に準じて測定)

酸化防止剤 : 2,2-メチレンビス(4-メチル-
6-t-ブチルフェノール)

熱安定剤 : ナイロン3

また、得られた中空成形体の諸物性は、以下に示した方法に準じて測定した。

肉厚及び偏肉度合：円筒状の容器を下吹き込み法でプロー成形し、その側面部の肉厚を市販のマイクロメーターで測定した。底面より高さ10mmの側面部の肉厚T₁(mm)と、容器全体の高さのちょうど半分に相当する高さの側面部の肉厚T₂(mm)について測定を実施し、その比(T₁/T₂)を求めた。本測定法で求めたT₁/T₂の値が1に近いほど好ましく、さらに好ましくはT₁/T₂の値が0.9以上1.1以下の範囲にある中空成形体が、液体等を入れる容器として好適に用いられる。

耐衝撃性能：得られた中空成形体中に、中空成

形体の内容積の80%の体積に相当する純水を入れ、栓をして密封した後、地上1mの高さからコンクリート地面上に落下させて成形体の破壊状態を測定した。成形体の栓以外の部分に割れ、傷等が生じ、中に封入した水が少しでも外部に漏れたものは不可と判定し、成形体1000個当りの、不可と判定された個数を衝撃強度指數として、耐衝撃性能を測定した。

本測定法で測定した衝撃強度指數が10(個/1000個)以下、好ましくは5(個/1000個)以下の中空成形体が、液体等を入れる容器として好適に用いられる。

実施例1

ポリアセタール樹脂(分岐)の製法

無水のホルムアルデヒドを、分岐剤としてグリセリン、重合触媒としてテトラブチルアンモニウムアセテートを含むシクロヘキサン中に吹き込み、50℃にて重合を行なった。重合体をII過によっ

てシクロヘキサンより分離後、無水酢酸を用いて重合体の末端を安定化せしめた。

安定化された重合体 100 部に対して、ポリウレタンエラストマー、(4.4'-ジフェニルメタノジイソシアネート、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールより合成、ガラス転移温度 -48°C 及び 15°C) 12 部、酸化防止剤 0.5 部、熱安定剤 0.3 部を配合し、65mmφ二軸押出機で溶融混合せしめペレットとした。このペレットの MI は 0.13 であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記ペレットを用いて、東芝機械製 IB150 型改造射出プロー成形機にて、210°C の樹脂温度で、直径 50mmφ、高さ 100mm 内容積 200ml の円筒状の容器を下吹き込み法で成形した。成形性は良好であり、得られた成形体は光沢のある優れた表面性を有していた。また、この中空成形体の肉厚は $T_1 = 1.01 \text{ mm}$ 、 $T_2 = 1.03 \text{ mm}$ であ

は 2.2 であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記のペレットを用いて、実施例 1 と同じ成形機にて、190°C の樹脂温度で、直径 40mmφ、高さ 50mm、内容積 60ml の円筒状の容器を下吹込法で成形した。この中空成形体は以下の物性を有していた。

肉厚 : $T_1 = 0.99 \text{ mm}$ 、 $T_2 = 1.00 \text{ mm}$

偏肉度合 (T_1/T_2) : 0.99

衝撃強度指数 : 1 (個 / 1000 個)

以上の如く、この中空成形体は優れた衝撃特性を有していた。

実施例 3

ポリアセタール樹脂の製法

トリオキサン、1,3-ジオキソランに、重合触媒としてトリフロロメタンスルホン酸を加え、二軸ニーダー中で 90°C で重合せしめた。この重合

り、偏肉度合 T_1/T_2 は 0.98 であり、偏肉度合は極めて小さいものであった。更にこの中空成形体の衝撃強度指数は 2 (個 / 1000 個) であり、良好な耐衝撃性能を有していた。

実施例 2

ポリアセタール樹脂(架橋)の製法

トリオキサン、エチレンオキシドに架橋剤として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、重合触媒として三弗化ホウ素ジブチルエーテルを加え、二軸ニーダー中で 85°C で重合せしめた。重合体にトリエチルアミン及び水を加え 65mmφ 二軸押出機中で安定化せしめた。次いでこの重合体 100 部に対して、ポリエステル系エラストマー (テレフタル酸、アジピン酸、イソフタル酸、1,4-ブタンジオールより合成、ガラス転移温度 -18°C) 5 部、酸化防止剤 0.4 部、熱安定剤、0.3 部を配合し、65mmφ 二軸押出機で溶融混合せしめペレットとした。このペレットの MI

は 2.2 であった。

中空成形体にトリブチルアミン、水を加え、65mmφ 二軸押出機中で安定化せしめた。次いでこの重合体 100 部に対して、酸化防止剤 0.3 部、熱安定剤 0.25 部を配合し、65mmφ 二軸押出機で溶融混合せしめペレットとした。このペレットの MI は 4.2 であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記のペレットを用いて、実施例 1 と同じ成形機にて、205°C の樹脂温度で、直径 50mmφ、高さ 50mm、内容積 100ml の円筒状の容器を下吹込法で成形した。この中空成形体は以下の物性を有しており、耐衝撃性に優れていた。

肉厚 : $T_1 = 1.02 \text{ mm}$ 、 $T_2 = 1.09 \text{ mm}$

偏肉度合 (T_1/T_2) : 0.94

衝撃強度指数 : 5 (個 / 1000 個)

比較例 1 (押出プロー成形法の例)

押出プロー成形法による中空成形体の製法及び

中空成形体の物性

実施例1で用いたポリアセタール樹脂を、 50 mm φ単軸押出機付プロー成形機にて、押出樹脂温度 210°C で、直徑 50 mm φ、高さ 100 mm 、内容積 200 ml の円筒状の容器を下吹き込み法で成形した。成形時にはパリソンがドローダウンし、成形性は不良であった。得られた中空成形体の肉厚は $T_1 = 0.67\text{ mm}$ 、 $T_2 = 1.07\text{ mm}$ であり、偏肉度合 T_1/T_2 は 0.63 であり、その度合の大きいものであった。更にこの中空成形体の衝撃強度指数は 174 （個／ 1000 個）であり、容器として充分な衝撃強度を有していなかった。

比較例2（樹脂温度の例）

実施例1で用いたポリアセタール樹脂を、実施例1と同じ成形機にて、 178°C の樹脂温度で射出プロー成形することを試みたが、得られた成形体の形状は不完全で、良好な成形体を得ることができなかった。

また樹脂温度を 243°C まで上げて成形を試みた。得られた成形体は以下の物性を有しており、

偏肉の度合が大きく、良好な耐衝撃性を有していなかった。

肉厚 : $T_1 = 0.62\text{ mm}$, $T_2 = 1.10\text{ mm}$

偏肉度合(T_1/T_2) : 0.56

衝撃特性指数 : 256 （個／ 1000 個）

比較例3（M1の例）

無水のホルムアルデヒドを重合して、M1が 10.8 の直鎖の構造を有するポリアセタールを合成した。このポリアセタールに酸化防止剤、熱安定剤を加えてポリアセタール樹脂とした。このポリアセタール樹脂を用いて、実施例1と同じ成形機にて射出プロー成形を試みたが、パリソンのドローダウンが激しく、プロー成形は不可能であった。

一方、無水のホルムアルデヒドと分岐剤としてグリセリンとより、M1が 0.03 の分岐の構造を有するポリアセタールを合成した。このポリアセタールに酸化防止剤、熱安定剤を加えたポリアセタール樹脂とした。このポリアセタール樹脂を用いて、実施例1と同じ成形機にて射出プロー成形

を試みたが、樹脂の流動性が悪くパリソンを射出成形することができなかった。

実施例4～10、比較例4～7

第1表に示す直鎖、分岐、架橋の構造を有するポリアセタール、第1表に示す耐衝撃性改良のための重合体、酸化防止剤及び熱安定剤より、第1表に示す樹脂温度で、実施例1と同じ成形機にて実施例1と同一の中空成形体の成形を行った。成形性はいづれの実施例においても良好であった。

また、各実施例のポリアセタール樹脂製中空成形体の、肉厚、偏肉度合、衝撃特性指数を第1表に併せて示したが、これらの実施例においてはいずれも良好であり、優れた衝撃特性を有していた。

一方、比較例においては、いずれも得られた成形体の偏肉度合が大きく、衝撃特性は不充分であった。

（以下余白）

第 1 表

No.	ポリアセタール樹脂			中空成形 体の成形		中空成形体の物性		
	ポリマー構造	耐衝撃性改良のための重合体	射出転移温度 (℃) 配合又は 反応量(部)	M1	樹脂温度 (℃) T ₁	内厚(mm) T ₂	偏肉度合 T ₃ /T ₂	衝撃強度指數 (kg/1000個)
実施例4	架橋	—	—	5.02	187	0.95	1.02	0.93
5	直鍼	弾性エチレン-プロピレン-フラン共重合体	-28℃/35	2.37	200	1.02	1.03	0.99
6	分歧	エチスチレン-水添エチレンブロモウロコギリマー	-95℃, 90℃/5	1.51	207	0.99	1.05	0.94
7	分歧	メチル1,2-ジブロビレングリコ-4-ブロム2ヨウギリマー	-50℃, 50℃/7	9.07	185	0.95	1.04	0.81
8	架橋	エチスチレンテラブロ-1,3-エチレンジリコ-4-ブロム2ヨウギリマー	-46℃, 53℃/2	0.08	215	1.00	1.02	0.98
9	分歧	メチル6,6-ブリオラミチレングリコ-4-ブロム2ヨウギリマー	-48℃, 57℃/10	1.80	205	0.91	0.94	0.97
10	架橋	低密度エチレン-アクリロニトリルオクタジエンゴム共重合体	-125℃, 87℃/5	4.00	195	1.10	1.11	0.99
11	直鍼	—	—	2.50	200	1.10	1.18	0.93
12	分歧	—	—	1.60	205	1.00	1.05	0.96
比較例4	架橋	—	—	5.02	250	0.70	1.01	0.69
5	分歧	エチスチレン-水添エチレンブロム2ヨウギリマー	-95℃, 90℃/5	0.04	250	—	—	—
6	直鍼	弾性エチレン-プロピレン-フラン共重合体	-28℃/35	12.31	200	1.10	1.50	0.73
7	分歧	メチル6,6-ブリオラミチレングリコ-4-ブロム2ヨウギリマー	-48℃, 57℃/10	10.53	205	0.62	1.21	0.51

注) 溶融粘度が大きく、パリソンを成形することができなかった。

〔発明の効果〕

本発明のポリアセタール樹脂製中空成形体は、特定のM1を有するポリアセタール樹脂を、特定の樹脂温度で射出ブロー成形法によって成形されることによって、その肉厚の偏肉度合が著しく小さくなり、優れた衝撃強度を有する。本発明の中空成形体は、有機溶媒や水溶液等の液体又は粉体を保存する容器等の用途において新市場を形成する。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 渡辺一雄